

Vom Erdöl zum Naturstoff

Hydrocarbon Chemistry. 1. Auflage. Von G. A. Olah und A. Molnár. Wiley-Interscience, New York, 1995. 632 S., geb. 134.90 DM. ISBN 0-471-11359-X

Der zunehmende Verbrauch der fossilen Rohstoffe Erdgas, Erdöl und Kohle führt zum raschen Schwinden dieser für Kohlenwasserstoffe wichtigen Quellen. Deshalb könnte es in Zukunft von Bedeutung sein, Kohlenstoff-Verbindungen aus wenigen natürlichen Grundbausteinen synthetisch herzustellen. Dies ist einer der einleitenden, etwas unkonventionellen Gedanken des Buches *Hydrocarbon Chemistry* von George A. Olah und Árpád Molnár.

Das Buch ist in zwölf Kapitel unterteilt, die sich nach einer allgemeinen Einführung in Herkunft und Gebrauch von Kohlenwasserstoffen sowie einem kurzen Überblick über die klassischen Synthesen aus C_1 -Quellen in einzelne Reaktionstypen aufteilen: Isomerisierung, Alkylierung, Addition, Carbonylierung, Oxidation und Oxygenierung, Heterosubstitution, Reduktion und Hydrogenierung, Metathese sowie Oligomerisation und Polymerisation. Jedes dieser Kapitel enthält einen Überblick über die heute großtechnisch angewandten Synthesen verschiedener Kohlenwasserstoff-Verbindungen und erklärt die wichtigsten Reaktionsmechanismen.

Das erste Kapitel (27 Seiten, 80 Literaturzitate) beschreibt in komprimierter Form die allgemeinen Aspekte, wie den Zusammenhang zwischen Energie- und Kohlenwasserstoff-Bedarf, die natürlichen Quellen von Kohlenwasserstoffen, die Gewinnung, prinzipiellen Synthesemöglichkeiten und die Verwendung von

Kohlenwasserstoffen. Im zweiten Kapitel (35 Seiten, 251 Literaturzitate) werden wichtige Prozesse der Petrochemie, wie Cracking, Reforming, Dehydrierung mit ihren thermischen und katalytischen Varianten, sowie die praktischen Anwendungen der wichtigsten petrochemischen Produkte zusammengefasst. Das dritte Kapitel (37 Seiten, 307 Literaturzitate) behandelt die Synthese von Kohlenwasserstoffen aus C_1 -Bausteinen, wie CO_2 , CO (Fischer-Tropsch-Verfahren) und Methanol. Isomerisierungen von Alkanen, Arylalkanen und Alkenen werden im Kapitel vier (41 Seiten, 288 Literaturzitate) besprochen. Dort werden auch wichtige technische Anwendungen, z.B. für Detergentien und Polyester vorgestellt. Die Alkylierung von Kohlenwasserstoffen, z.B. mit Alkenen, unter Verwendung von verschiedenen Katalysatoren und Reagentien, wie Metallhalogeniden für typische Friedel-Crafts-Reaktionen, Brönstedtsäuren, Supersäuren und Zeolithen ist das Thema des fünften Kapitels (54 Seiten, 341 Literaturzitate). Von großer technischer Bedeutung sind diese Verfahren für die Synthese von Isoalkanen und Alkenen, für die Synthese klopfester Treibstoffe sowie zur technischen Darstellung von Ethylbenzol, Cumen und anderen Alkylbenzolen. Im sechsten Kapitel (68 Seiten, 558 Zitate) werden Addition elektrophiler Reagentien an Alkene, Diene und Alkine unter besonderer Berücksichtigung der industriellen Anwendungen vorgestellt. Auf 22 Seiten (205 Zitate) werden im siebten Kapitel Carbonylierungsreaktionen mit CO, wie Hydroformylierung, Oxo-Reaktion und Carboxylierung von Kohlenwasserstoffen mit Übergangsmetallkatalysatoren, sowie praktische industrielle Anwendungen angesprochen. Im umfangreichen achten Kapitel, *Oxidation und Oxygenierung*, (122 Seiten, 1041 Zitate) werden zunächst Methoden zur Oxidation gesättigter Kohlenwasserstoffe vorgestellt. Neben der klassischen Oxidation über radikalische Mechanismen, werden Reaktionen mit Oxidantien wie *meta*-Chlorperbenzoesäure, Dimethyldioxiran, Methyl(trifluormethyl)dioxiran oder Wasserstoffperoxid in supersaurem Medium besprochen. Regio- und stereoselektiv können lineare Alkane zu primären und

sekundären Alkoholen und Ketonen mit Ozon in Supersäuren oder durch trockene Ozonierung mit Ozon auf Kieselgel umgewandelt werden. Neuere Methoden, wie die Oxidation mit Metallporphyrinen und die Verwendung von Metallen als Homogenkatalysatoren für die Oxidation werden ebenfalls erwähnt. Ausführliche Erklärungen findet der Leser zur industriellen Epoxidierung und zur Oxidation mit Sauerstoff von zahlreichen verschiedenen Verbindungen. Das Kapitel neun (31 Seiten, 248 Zitate) behandelt in gestraffter Form die Heterosubstitution an Kohlenwasserstoffen. Neben elektrophiler Halogenierung, Nitrierung und Sulfonierung von Alkanen und Aromaten werden radikalische und Metall-katalysierte Heterofunktionalisierungsreaktionen vorgestellt. In Kapitel zehn (56 Seiten, 345 Zitate) werden Hydrierung und Reduktion sowie praktische Anwendungen besprochen. Nach einem Überblick über heterogen- und homogenkatalytische Hydrierung werden chemische und elektrochemische Reduktionen, ionische Hydrierungen, z.B. mit Trifluoressigsäure/Trialkylsilan, sowie ionische und Metall-katalysierte Hydrogenolyse (Hydrierung unter Spaltung von C-C- σ -Bindungen) vorgestellt. Am Ende des Kapitels werden technische Anwendungen, wie Hydro-Raffination von Erdölfraktionen und andere industriell bedeutende Hydrierungen, zusammengefasst. 20 Seiten im Kapitel 11 (157 Zitate) sind Metathese-Reaktionen sowie deren praktischen Anwendungen gewidmet. Im abschließenden Kapitel zwölf (70 Seiten, 500 Zitate) werden die wichtigsten Methoden der Oligo- und Polymerisation zusammengefasst. Die prinzipiellen Reaktionsmechanismen sowie Einzelheiten zur Stereo- und Regioselektivität verschiedener wichtiger Polymerisationsreaktionen, wie etwa der Ziegler-Natta-Polymerisation, und die Variationsmöglichkeiten der Katalysatoren und Reaktionsbedingungen werden angesprochen.

Im Gesamteindruck des Buches fällt die ausführliche Sammlung von Literaturstellen am Ende der einzelnen Kapitel sehr positiv auf. Die Literaturzitate reichen von den teilweise Jahrzehnte zurückliegenden Originalarbeiten, die dem interessierten Leser hier leicht zugänglich ge-

Diese Rubrik enthält Buchbesprechungen und Hinweise auf neue Bücher. Buchbesprechungen werden auf Einladung der Redaktion geschrieben. Vorschläge für zu besprechende Bücher und für Rezensenten sind willkommen. Verlage sollten Buchankündigungen oder (besser) Bücher an die Redaktion Angewandte Chemie, Postfach 101161, D-69451 Weinheim, Bundesrepublik Deutschland, senden. Die Redaktion behält sich bei der Besprechung von Büchern, die unverlangt zur Rezension eingehen, eine Auswahl vor. Nicht rezensierte Bücher werden nicht zurückgesandt.

macht wurden, bis hin zu neueren einschlägigen Arbeiten aus den letzten zwei Jahren. Sehr störend und heutzutage unnötig ist die mäßige Qualität der Darstellung chemischer Reaktionsgleichungen und Formeln. Bindungslinien reichen in die chemischen Symbole hinein, die dadurch schwer lesbar werden. Gestrichelte Bindungen fehlen teilweise oder sind uneinheitlich gedruckt, Doppelbindungen in Arenen sind schief dargestellt, Ringe ebenfalls schief und oft nicht geschlossen gezeichnet. Auch die Schriftgrößen von Gleichungen sind nicht einheitlich. Im Textfluß stört, daß hoch- und tiefgestellte Zeichen etwas zu klein und tiefgestellte Zeichen zu tief formatiert sind. Ansonsten ist der Text sehr übersichtlich gestaltet und leicht lesbar.

Das Buch bietet einen ausführlichen und informativen Überblick über Synthesen von Kohlenwasserstoff-Verbindungen, eingeschlossen die industriell genutzten Methoden. Es ist eine wertvolle Stoffsammlung mit einer Fülle von Literaturzitierten. Der besondere Reiz dieses Buches liegt in der gelungenen Zusammenstellung des Inhalts. Die wichtigsten chemischen Reaktionen von Kohlenwasserstoffen, die wesentlichen Mechanismen dieser Reaktionen und die Anwendung dieser Reaktionen in technischen Prozessen werden zusammenhängend in kompakter und leicht lesbarer Form beschrieben. Das Buch ist interessant für Leser mit Interesse an technisch genutzten chemischen Reaktionen von Kohlenwasserstoffen. Für Einsteiger und Umsteiger in die Petrochemie und Chemie von Kohlenwasserstoffen bietet das Buch eine wertvolle Grundlage, da auch die Namen der chemisch-technischen Verfahren vorgestellt werden. Aber auch Chemiker in der Industrie und in der Forschung sowie fortgeschrittene Studenten werden aus dieser zeitgemäßen und kompakten Zusammenfassung aller Aspekte der Kohlenwasserstoffchemie ihren Nutzen ziehen.

Hans-Ullrich Siehl,

Alexander Christian Backes

Abteilung für Organische Chemie I
der Universität Ulm

Heterocyclenchemie. Von T. L. Gilchrist. VCH, Weinheim, 1995. 445 S., Broschur 68.00 DM/geb. 128.00 DM. ISBN 3-527-29223-3/3-527-29345-0

Um es vorwegzunehmen, der „deutschsprachige Gilchrist“ ist ein gelungenes, attraktives und sehr empfehlenswertes Lehrbuch zur Chemie der Heterocyclen. Nachdem schon die englische Originalausgabe von 1985 sehr beliebt war, hat die 2. Auflage von 1992, überarbeitet und aktualisiert, auch im deutschsprachigen Raum großen Anklang gefunden, um so mehr, als bis vor kurzem keine wirklich gute deutsche Monographie zu diesem Thema existierte. Deshalb ist es besonders erfreulich, daß mit dem „Gilchrist“ ein Klassiker übersetzt worden ist, der jedem deutschsprachigen Studierenden, der sich in die Heterocyclenchemie einarbeiten möchte, vorbehaltlos empfohlen werden kann.

Die 13 Kapitel der Monographie lassen sich in drei Gruppen einteilen: die Kapitel 1–4 behandeln allgemeine Aspekte der Heterocyclenchemie, in den Kapiteln 5–10 werden spezifische Heterocyclen, geordnet nach Ringgröße und Zahl der Heteroatome diskutiert, und die Kapitel 11–13 informieren über Nomenklatur, technische Synthesen und Übersichts-literatur.

Nach einer Einleitung, in der an wenigen, aber eindrucksvollen Beispielen die Bedeutung der Heterocyclen in der organischen und medizinischen Chemie aufgezeigt wird, behandeln die Kapitel 2 und 3 aromatische bzw. nichtaromatische Heterocyclen. Dabei werden allgemeine Prinzipien der Organischen Chemie knapp aber gezielt für das Verständnis der Heterocyclenchemie vorgestellt. So findet man beispielsweise im Zusammenhang mit der Beschreibung des aromatischen Charakters von Heterocyclen Hinweise auf die Molekülorbital (MO)- und die Valenzbindungs (VB)-Theorie. Die Kriterien zur Bestimmung sowie spektroskopische und thermochemische Methoden zum Nachweis der Aromatizität werden aufgefrischt. Bei den allgemeinen Aspekten der nichtaromatischen Heterocyclen stößt man auf die Begriffe Baeyer-Spannung, Hybridisierung (s-Charakter) und ihren Zusammenhang mit spektroskopischen Eigenschaften, Bredt'sche Regel usw. Der anomere Effekt als „through bond“ Wechselwirkung wird kurz aber prägnant be-

schrieben. So wird jedem Leser klar, daß Heterocyclenchemie nicht ein isoliertes Fachgebiet, sondern ein integrierter Bestandteil der Organischen Chemie ist. In diesen Abschnitten sind auch die einzigen Hinweise auf Heterocyclen mit mehr als sieben Ringgliedern zu finden; diese wichtigen und interessanten Vertreter aus verschiedenen Verbindungsklassen werden – wie in andern Monographien auch – ganz vernachlässigt.

Im Kapitel 4 werden allgemeine Konzepte der Ringsynthese und damit der Synthesepaltung vorgestellt. Diese sind in Cyclisierungsreaktionen und Cycloadditionen unterteilt. Beide Teile sind inhaltsreich, klar präsentiert und beeindrucken durch eine repräsentative Auswahl der Beispiele. Dabei werden zum Teil auch neuere Cyclisierungstypen, wie z.B. die intramolekulare Heck-Reaktion, elektrocyclische Reaktionen und radikalische Cyclisierungen erwähnt. (Bei den elektrocyclischen Vier-Elektronen-Reaktionen hat sich auf Seite 88 einer der wenigen Fehler eingeschlichen: Die Ringöffnung der 2*H*-Azirine führt zu Nitril-Yliden (und nicht zu Nitrilen) und ist photochemisch reversibel). Auch hier wird auf allgemeine Einflüsse auf die Ringbildung hingewiesen (Entropie-Faktoren, „Baldwin-Regeln“, „gem-Dimethyleffekt“ etc., z.T. allerdings ohne die Namen zu erwähnen). Die Cycloadditionsreaktionen werden auf rund 30 Seiten auf ausgezeichnete Art und Weise vorgestellt. Diesem so wertvollen Synthesekonzept, das in Heterocyclen-Monographien meist nur kurz erwähnt wird, widmet der Autor den gebührenden Platz. Es erstaunt jedoch, daß neben Cyclisierungen und Cycloadditionen der Begriff „Ringerweiterung“ als Schlagwort nicht zu finden ist (er taucht zwar im Text z.B. auf Seite 376 auf) und kaum Beispiele zu diesem Reaktionstyp (z.B. Umlagerungen wie auf Seite 366) aufgenommen wurden. Wenn auch das Synthesepotential geringer als bei den anderen Reaktionstypen ist, vermißt man doch einen entsprechenden Hinweis auf das Konzept (siehe z.B. M. Hesse, „Ring Enlargement in Organic Chemistry“, VCH, Weinheim, 1991).

Im zweiten Hauptteil des Buches wird die Chemie der wichtigsten Heterocyclen ausführlich besprochen. Auch dieser Teil ist klar gegliedert und trotz der hohen Informationsdichte gut lesbar, was für ein Lehrbuch enorm wichtig ist. Die umfangreichen Kapitel 5–8 sind „Sechsringer“ und „Fünfringer“ mit einem Heteroatom bzw. mit zwei und mehr Heteroatomen gewidmet, und in den kürzeren Kapiteln 9 und 10 werden drei- und viergliedrige Verbindungen bzw. Siebenring-Heterocyclen behandelt. Insgesamt wird in diesem Ab-

